

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JP-A-2001-102328

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve embedding characteristic of the metal plating film inside a detailed wiring slot or a through hole is raised.

SOLUTION: For embedding a metal film to the inside of a wiring slot or a through hole using the deposit reaction of the metal by electroplating, there is used a plating solution containing a substance having chemical structure which comprises in part a tertiary amine and four or more of atomic chains, and has straight-chain conjugated system having positive charge or aromatic ring conjugated system having positive charge, at least one bond of nitrogen atom in the tertiary amine having chemical structure directly linked to the conjugated system.

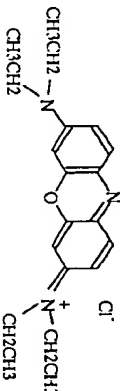
(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	チーエー(参考)
H 01 L	21/288	H 01 L	21/288
	21/3205		21/88
	21/8238		27/08
	27/092		3 2 1 F
			5 P 0 4 8

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特開平11-279324	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所
(22) 出願日	平成11年9月30日 (1999.9.30)	(72) 発明者	株式会社日立製作所 東京都千代田区神田豊河台四丁目6番地 栗田 晋一 東京都青城市新町六丁目16番地の3 株式 会社日立製作所デバイス開発センター (72) 発明者 栗田 晋一 栗田 晴夫 東京都日立製作所日立研究所内 (74) 代理人 100080001 弁護士 滝井 大和
		最終頁に続く	

- (54) 【発明の名称】 半導体集積回路装置の製造方法
- (57) 【要約】
【課題】 微細な配線溝やスルーホール内部への金属メッキ性の向上させる。
【解決手段】 電気メッキによる金属の折出反応を利用して配線溝またはスルーホール内部に金属膜を形成するに当たり、分子構造の一部に第三級アミンと、4個以上の原子核からなり、正電荷を有する直鎖共役系もしくは正電荷を有する芳香環共役系とを有し、前記第三級アミン中の窒素の少なくとも1本の結合手が前記共役系と直接結合した化学構造を有する物質が添加されたメッキ液を使用する。

図 11



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板の主面上の絶縁膜に配線溝またはスルーホールを形成した後、前記絶縁膜の上面と前記配線溝またはスルーホール内部とを覆う第1金属膜を形成する工程と、電気メッキによる金属の折出反応を利用して前記第1金属膜の表面に第2金属膜を折出させることにより、前記配線溝またはスルーホール内部に前記第2金属膜を埋め込む工程とを有する半導体集積回路装置の製造方法であって、前記絶縁膜の上面および前記配線溝またはスルーホールの開口部近傍における前記第2金属膜の折出を阻害し、前記配線溝またはスルーホールの底面近傍における前記第2金属膜の折出を優先して進行させるメッキ液を添加したメッキ液を使用することを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の半導体集積回路装置の製造方法において、前記メッキ液は、分子構造の一部に第三級アミンと、4個以上の原子核からなり、正電荷を有する直鎖共役系もしくは正電荷を有する芳香環共役系とを有し、前記第三級アミン中の窒素の少なくとも1本の結合手が前記共役系と直接結合した化学構造を有する物質であることを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項3】 請求項2記載の半導体集積回路装置の製造方法において、前記化学構造を有する物質は、前記第三級アミン中の窒素が窒素と炭素とにより構成される5員環または6員環の一部であり、前記5員環または6員環には前記共役系を構成する原子の少なくとも一部が含まれることを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項4】 請求項3記載の半導体集積回路装置の製造方法において、前記第三級アミン中の窒素は1個のメチル基が結合していることを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項5】 請求項2記載の半導体集積回路装置の製造方法において、前記共役系の長さは、1nm以上であることを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項6】 請求項2記載の半導体集積回路装置の製造方法において、前記共役系の正電荷は、複数個の原子上に非局在化していることを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項7】 請求項2記載の半導体集積回路装置の製造方法において、前記メッキ液における前記化学構造を有する物質の濃度は、5ppm以上、1000ppm以下の範囲内であることを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項8】 請求項2記載の半導体集積回路装置の製造方法において、前記化学構造を有する物質は、ベンジック・フルー-3、ジブジ-フラック、メチル・バイオレット、メチレン・ブルー、テトラニトロ・フルー-テトラニウム・クロライド、2, 3, 5-トリシアニル

-2H-テトラニウム・クロライド、ベンジック・レッド12、ストレーン・オールまたはシアニン色素類であることを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項9】 請求項1または2記載の半導体集積回路装置の製造方法において、前記配線溝の幅または前記スルーホールの幅は、2.50μm以下であることを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項10】 請求項1または2記載の半導体集積回路装置の製造方法において、前記第1金属膜および前記第2金属膜は、Cuを主成分として含む金属からなることを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【請求項11】 請求項1または2記載の半導体集積回路装置の製造方法において、前記配線溝またはスルーホールの内部に前記第2金属膜を埋め込んだ後、前記配線溝またはスルーホールの外部の前記第2金属膜を化学機械研磨法で除去することによって、前記配線溝またはスルーホールの内部に前記第2金属膜からなる配線を形成することを特徴とする半導体集積回路装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 発明の属する技術分野 本発明は、半導体集積回路装置の製造技術に関し、特に、メッキ法を用いた埋め込み金属配線の形成に適用して有効な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、LSIの高密度化によるAI（アライニング）配線の微細化に伴って配線の抵抗が低くおよび信頼性の低下が顕著となり、特に高信頼なロジックLSIにおいては、これがさらなる高度化、高性能化の大きな阻害要因となっている。そこで最近では、シリコン基板上に堆積した絶縁膜に配線溝（およびスルーホール）を形成し、次いでこの配線溝（およびスルーホール）の内部を含む絶縁膜上にAI膜よりも電気抵抗が低いCu膜を堆積した後、配線溝の外部の不要なCu膜を化学機械研磨（Chemical Mechanical Polishing : CMP）法によって除去する。いわゆるダマシ（Damascene）法を用いた埋め込みCu配線の導入が進められている。なお、この技術については、例えば特開平2-278822号公報や特開平10-214834号公報などに記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ダマシ法を用いて埋め込みCu配線を形成する工程では、配線溝（およびスルーホール）の内部を含む絶縁膜上にCu膜を堆積する方法として、あらかじめCuのシード層を形成したウェハを硫酸酸性の硫酸銅水溶液からなるメッキ液に浸漬し、アノード電極に接続したシード層の表面にCu膜を析出させるメッキ法が用いられる。

【0004】 しかしながら、上記メッキ法において使用されるメッキ液は、ブリンチ配線基盤の製造工程で利用されているメッキ液をベースにしているため、ウェハに形

成されるような極めて微細な配線溝やスルーホール内部への膜の埋め込み特性については十分な配線がなされていない。すなわち、このような微細な配線溝やスルーホール内部に完全にCUI膜を埋め込むためには、配線溝(スルーホール)の底部から優先的に膜が成長する異方成長が求められるが、現状のメッキ液では配線溝(スルーホール)の底部からの膜の成長が側壁からの成長よりも多少速い程度にすぎない。そのため、LSIのデザインルールが0.13μm～0.14μm以下となり、これに伴って配線溝の幅やスルーホールの径が約250nm以下になると、それらの内部にCUI膜を完全に埋め込むことが困難となり、空孔(ボイド)が発生してしまう。

[0005] 本発明の目的は、メッキ法を用いて埋め込み金属配線を形成するに当たり、微細な配線溝やスルーホールの内部への金属膜の埋め込み特性を向上させる技術を提供することにある。

[0006] 本発明の前記ならびにその他の目的と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面から明らかにされるであろう。

[0007]

[課題を解決するための手段] 本願において開示される発明のうち、代表的なものの概要を簡単に説明すれば、次のとおりである。

[0008] 本発明の半導体集積回路装置の製造方法は、半導体基板の主面上の絶縁膜に配線溝またはスルーホールを形成した後、前記絶縁膜の上面と前記配線溝またはスルーホールの内壁とを覆う第1金属膜を形成する工程と、電気メッキによる金属の折出反転を利用して前記第1金属膜の表面に第2金属膜を折出しさせることにより、前記配線溝またはスルーホールの内部に前記第2金属膜を埋め込む工程とを有し、分子構造の一部に第三級アミンと、4個以上の原子核を有する芳香環共役系とを有し、前記第三級アミン中の窒素の少なくとも1本の結合手が前記共役系と直接結合した化学構造を有する物質が添加されたメッキ液を使用して前記第1金属膜の表面に前記第2金属膜を折出させるものである。

[0009] 上記した手段によれば、前記化学構造を有する物質中の第三級アミンが前記第1金属膜の表面に結合してその表面を覆うために前記第2金属膜の折出が阻害される。しかし、前記物質は、微細な配線溝またはスルーホールの底部においては、共役系の立体構造効果のために前記第1金属膜の表面に結合し難い、すなわち、前記絶縁膜の上面および前記配線溝またはスルーホールの開口部近傍ではメッキ反応が阻害されるのに対し、前記配線溝またはスルーホールの底部近傍ではメッキ反応が阻害されないの、前記配線溝またはスルーホールの底部から前記第2金属膜が優先的に埋め込まれる。

[0010]

[発明の実施の形態] 以下、本発明の実施の形態を図面に基いて詳細に説明する。なお、実施の形態を説明するための全図において、同一の部材には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。

[0011] 本発明の実施の形態であるCMOS-LSIの製造方法を工程に従って説明する。

[0012] まず、図1に示すように、周知のCMOSプロセスに従い、単結晶シリコンからなる半導体基板(以下、基板またはウエハという)1に素子分離溝2、P型ウエル3およびn型ウエル4を形成した後、P型ウエル3にnチャネル型MISFETQnを形成し、n型ウエル4にPチャネル型MISFETQpを形成する。nチャネル型MISFETQnは、主としてゲート酸化膜5と、例えば多結晶シリコン膜、WN(窒化タングステン)膜およびW(タンタム)膜によって構成されるゲート電極6と、n型半導体領域(ソース、ドレイン)7とからなる。また、Pチャネル型MISFETQpは、主としてゲート酸化膜5とゲート電極6とn型半導体領域(ソース、ドレイン)8とからなる。

[0013] 次に、基板1上にCVD法で堆積した酸化シリコン膜9の表面を化学機械研磨(CMP)法によって平坦化した後、酸化シリコン膜9をドライエッチングすることによって、n型半導体領域(ソース、ドレイン)7の上部にコンタクトホール10を形成し、P型半導体領域(ソース、ドレイン)8の上部にコンタクトホール11を形成する。

[0014] 次に、酸化シリコン膜9の上部に第1層目の配線12～17を形成する。第1層目の配線12～17は、例えばコンタクトホール10、11の内部および酸化シリコン膜9の上部にCVD法でTIN膜およびW膜を堆積した後、これらの膜をドライエッチングすることによって形成する。

[0015] 次に、図2に示すように、第1層目の配線12～17の上部に膜厚100nm程度の窒化シリコン膜18、膜厚400nm程度の酸化シリコン膜19、膜厚100nm程度の窒化シリコン膜20および膜厚400nm程度の酸化シリコン膜21を順次堆積する。窒化シリコン膜18、20は、例えばプラズマCVD法で堆積し、酸化シリコン膜19、21は、例えばオゾンとテトラエトキシシラン(TEOS)とをソースガスに用いたプラズマCVD法で堆積する。

[0016] 次に、図3に示すように、酸化シリコン膜21の上部に形成したフォトリソist膜22をマスクにしたドライエッチングにより、酸化シリコン膜21と窒化シリコン膜20とを酸化シリコン膜19の一部とにスルーホール23～26を形成する。スルーホール23～26の径は、例えば250nm以下である。

[0017] 次に、フォトリソist膜22を剥法した後、図4に示すように、スルーホール23～26の内部および酸化シリコン膜21の上部に誘電型の反射防止膜

27を形成し、続いて図5に示すように、反射防止膜27の上部に形成したフォトリソist膜28をマスクにして反射防止膜27および酸化シリコン膜21をドライエッチングすることにより、スルーホール23の上部に配線溝30を形成し、スルーホール24、25の上部に配線溝31を形成し、スルーホール26の上部に配線溝32を形成する。このエッチングは、窒化シリコン膜20、18をストップパに用い、スルーホール23～26の底部の酸化シリコン膜19も同時にエッチングする。

[0018] 次に、図6に示すように、フォトリソist膜28をマスクにしたドライエッチングにより、配線溝30～32の底部の窒化シリコン膜20とスルーホール23～26の底部の酸化シリコン膜18とを剥法する。

[0019] 次に、フォトリソist膜28およびその下部に現れた反射防止膜27を剥法した後、図7に示すように、酸化シリコン膜21の上部と配線溝30～32およびスルーホール23～26の内部とに、例えばTaN(タンタル)からなるバリア膜33を形成する。このバリア膜33は、次の工程で形成するCUI膜が酸化シリコン膜21中に拡散するのを防止し、かつCUI膜と酸化シリコン膜21との接合性を向上させるために形成する。バリア膜33は、配線溝30～32の下部に形成されたスルーホール23～26の底部を覆わなければならないので、基板1との距離が200nmのロンズロー・スパウリング法で堆積する。バリア膜33の膜厚は、例えば酸化シリコン膜21の上部で500nm程度、配線溝30～32の中央部付近で200nm、スルーホール23～26の側壁で60nm程度である。バリア膜33には、TIN(窒化タングsten)やTaN(窒化タンタル)などを使用することもできる。

[0020] 次に、図8に示すように、酸化シリコン膜21の上部と配線溝30～32およびスルーホール23～26の内部とにCUIのシート膜(第1金属膜)34を形成する。シート膜34は、配線溝30～32の下部に形成されたスルーホール23～26の底部を覆わなければならないので、基板1との距離が200nmのロンズロー・スパウリング法で堆積する。シート膜34の膜厚は、例えば酸化シリコン膜21の上部で100nm程度、配線溝30～32およびスルーホール23～26の内部で40nm程度である。

[0021] 次に、上記シート膜34の表面に以下のような方法でCUI膜(第2金属膜)35を折出させる。

[0022] 図9は、CUI膜の形成に使用するメッキ装置50の概略的構成図である。メッキ槽51とメッキ液貯槽52とは、メッキ液53が貯留されている。ウエハ1は、電極54の負面に接続されたホルダ2と55によって保持された状態でウエハホルダ56の底面に固定されている。ウエハホルダ56の下側のメッキ槽51には、電極54の正極に接続されたCUI膜のアンード57がウエハ1に対向して設置されている。アンード57に

は、メッキ液53を通過させるための複数の孔58が設けられている。メッキ液53は、図中の矢印で示すように、メッキ液貯槽52からポンプ59およびフィルター60を通じてメッキ槽51に送られ、配管61を通じて内径メッキ液貯槽52に還流する。ホルダピン55に保持されたウエハ1の表面にメッキを施すには、メッキ液53を上記の経路で循環させながら、ウエハ1に所定の電流を一定時間流し続ける。

[0023] 特に限定はされないが、本実施形態のメッキ液53は、硫酸性の硫酸銅水溶液を主成分とするものであり、例えば硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)を50g/リットル、硫酸(H_2SO_4)を100ミリリットル/リットルの濃度で含んでいる。また、このメッキ液53は、Cuメッキ膜の平坦性を向上させるための添加剤として、例えば塩素イオン(Cl^-)を50ppm、チオ尿素($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$)を0.1g/リットル含んでおり、さらに、メッキ液53とシート膜34との溶解性をよくするための添加剤として、例えば数ppm程度の濃度のポリビニルアルコール(PVA)を含んでいる。

[0024] 本実施形態のメッキ液53は、上記した添加剤の他、Cuメッキ膜の埋め込み特性を向上させるための添加剤として、メッキ阻害機能を備えた特定の化学構造を有する物質を含んでいる。この「特定の化学構造」とは、具体的には「分子構造の一部に第三級アミンと、4個以上の原子核を有する芳香環共役系とを有し、前記第三級アミン中の窒素の少なくとも1本の結合手が前記共役系と直接結合してなる構造」である。以下、このメッキ阻害機能を備えた物質について詳述する。

[0025] 上記メッキ阻害機能を備えた物質は、メッキ処理時に負極において金属(CUI)表面に吸着し、金属表面を被覆することによって、金属イオンが金属表面に到達して0価の金属原子に還元されるのを阻害する表面吸着型のメッキ阻害剤である。そのため、このメッキ阻害剤は、分子中に金属と配位結合できる官能基を有していなければならない。また、官能基としては、分子骨格を形成する炭素(元素記号C)と共役結合を形成し、かつ電気化学的に安定であることが必要である。さらに後述する理由から、この官能基は負電荷を帯びていてはならない。以上の要請から、官能基としてはアミンが適当とされる。

[0026] また、上記のメッキ阻害剤は、金属表面を被覆することによってメッキ反応を阻害する機能を有する必要がある。これは、アミンの隣りに分子骨の大きな基が存在することによって達成され、それが前述した「4個以上の原子核を有する芳香環共役系もしくは芳香環共役系を有する」ということの意味である。すなわち、前記アミン中の窒素(以下、アミン窒素と略称した)が金属表面に吸着し、さらにこのアミン窒素に結合した分

分子の大きな共役系によって金属表面が被覆される。この置換機能の面からは、例えば飽和アルキル基のように、分子間が小さくても容易に立体構造が変化する基は安定して金属表面を被覆することができず不適当である。すなわち、立体構造が安定で、かつ効率的に広い面積を被覆することのできる共役系が適当である。例えば炭素原子2個、二重結合1個のC=Cで金属の原子半径と同程度の大きさしかないのが不適当であり、最小でも炭素数4個、二重結合2個のC=C-C=Cという構造が必須である。このC=C-C=Cという共役構造は、それが直鎖の一部を構成する場合のみならず、共役系芳香環の一部を構成する場合であっても何ら問題はない。

【0027】上記メッキ阻害剤は、分子中のアミン基が金属表面に強く配位結合する。特に、微細な配位溝30〜32やスルーホール23〜26の内部では、メッキ液53の肌に対する銅膜の面積が大きくなるために、表面吸着性の物質は速やかにメッキ液53中から除去される。その結果、微細な配位溝/スルーホールの内部ではある深さ以上には上記メッキ阻害剤が到達できず、それよりも深い位置で優先的に金属メッキ膜が形成される。そして、さらにメッキ処理を続けることにより、配位溝/スルーホールの銅壁がメッキ阻害剤で被覆されてメッキの成長が阻害される一方、配位溝/スルーホールの底部のメッキ阻害剤で被覆されていない金属表面から金属メッキ膜が一気に成長し、配位溝/スルーホールの内部がその底部から埋め込まれる。

【0028】また、上記メッキ阻害剤は、アミン基まで含めるとN-C-C-C-Cという骨格となり、金属表面の原子スケールの凹凸に対して無視できない大きさとなる。そのため、この分子構造に由来する別の異方的な埋込みメカニズムも存在する。すなわち、本質的に表面が凹形状となつて配位溝/スルーホールの底部では、N-C-C-C-Cという骨格が邪魔になつて金属表面を効率的に被覆できないのに対し、配位溝/スルーホールの外部や銅壁には凹形状が存在しないので、底部に比べてメッキ阻害剤が浸透され易い（この配位溝/スルーホールの底部の凹形状に関しては、後にさらに詳細に説明する）。この結果、メッキ阻害剤の強い配位溝/スルーホールの底部で優先的に金属メッキ膜の成長が進行し、配位溝/スルーホールの内部を埋込むという特性も有している。

【0029】ただし、ここで単なる共役系は導水性であるために、添加剤の水溶性を損なうという問題がある。この問題を解決するために、「正電荷を有する有機共役系もしくは正電荷を有する芳香環共役系」が選択される。すなわち、共役系自体が電荷を帯びることによって極性溶媒である水に溶けやすくなる。実験において、最低でも1ppm以上の溶解度がなければ十分な効果を得ることが困難であつたことから、メッキ阻害剤の水溶性の目安と

して1ppm以上という数値が与えられる。共役系自体が電荷を帯びるのではなく、電荷を帯びた官能基で共役系を修飾することによってメッキ阻害剤にある程度の水溶性を付与することは可能である。しかし、この場合には共役系の側面に大きな修飾基が付くことになり、共役系が金属表面に接近する際に障害となつて置換効果を減じるために適当ではない。あくまでも、共役系自体が電荷を帯びていることが重要である。

【0030】またここで、上記共役系が帯びる電荷は正電荷であることが必須である。これは、メッキ阻害剤を吸着させる対象が負極表面であるために、メッキ阻害剤が負電荷を帯びていたのでは静電的反発によつて負極表面に接近することが困難となるからである。前述の金属表面に配位結合する官能基に対しても同様のことといえ、例えばCOO-のような負電荷を帯びた官能基では、たとえ配位結合性を有するとしても適当ではない。すなわち、上記の官能基は電気的に中性もしくは正電荷を帯びたものでなければならぬ。さらに、メッキ阻害剤が正電荷を帯びていくことはメッキ処理の理め込み特性にも有利に機能する。すなわち、メッキ処理における負極金属表面には、正電荷を帯びた添加剤分子が静電的に引き寄せられて表面近傍に拘束される。そのため、メッキ阻害剤は配位溝/スルーホールの開口部周辺で金属表面に拘束され、ほとんどは配位溝/スルーホールの内部まで浸透していくことができない。すなわち、配位溝/スルーホールの底部より成長してくる金属メッキ膜の表面にはメッキ阻害剤が到達せず、膜の成長が抑制されたいために、配位溝/スルーホールの内部が金属メッキ膜で埋め込まれる。

【0031】同知のように、アミンには有機基が1個結合した第一級アミンR-NH₂（R：アルキル基など）、有機基が2個結合した第二級アミンR₁R₂-NH（R₁、R₂：アルキル基など）、有機基が3個結合した第三級アミンR₁R₂R₃-N（R₁、R₂、R₃：アルキル基など）がある。一般に、アルキル基は電子供与性の基であり、アミン基が結合するアルキル基が多い程アルキル基からの電子供与が多く、塩基性が強くなる傾向がある。水溶液は、アミン基の電子密度が高め、金属表面との配位結合力を高めることをいうものであることから、アミンは第三級アミンに限定される。

【0032】ただし、川南第三級アミンは強塩基性のため、強酸性である通常のメッキ液中では容易にアミン二プロイオン（R₁R₂R₃-NH³⁺）となつて配位結合性を失つてしまう。そのため、アミン基の電子密度が高いまま塩基性を抑めた化学構造が必要である。アミン基の隣の共役系はメッキ阻害機能のみでなく、この塩基の塩基性を弱める効果も有している。すなわち図10に示すように、共役系の影響は直立電子対を有するアミン基にまで及ぶため、その影響を振り切つてアミン二プロイオンを形成するには非効率的アミンに比べて高い

エネルギーが必要となる。その結果、アミンとアミン二プロイオンの化学平衡を通常よりもはるかにアミン側に進めることができる。このように、メッキ阻害剤中のアミンは、アミン基の電子密度を高くして配位結合性を高めるとも、塩基性がそれ強くなりたくない特定構造のアミンに限定される。

【0033】以上の特徴を有するメッキ阻害剤として、例えば図11に示すベンジック・ブルー（Basic Blue）3、図12に示すジアン・ブラック（Diazine Black）4、図13に示すメチル・バイオレット（Methyl Violet）2B、図14に示すメチレン・ブルー（Methylene Blue）などを挙げることもできる。

【0034】アミン基にはアルキル基の炭素が結合するのが一般的であるが、本発明のメッキ阻害剤において、アルキル基と同様、アミン基の電子密度を高めるのに効果がある他の炭素原子がアミン基に結合していてもよい。このようなメッキ阻害剤の例として、例えば図15に示すテトラニトロ・ブルー・テトラニウム・クロライド（Tetranitro Blue Tetrazolium Chloride）、図16に示す2,3,5-トリフエニル（trifluenyl）-2H-テトラニウム・クロライド（Tetrazolium Chloride）などを挙げることもできる。

【0035】本発明のメッキ阻害剤が添加されたメッキ液53のメッキ電流は、このメッキ阻害剤を含まないメッキ液のメッキ電流より必然的に小さくなる。これは、「メッキ電流は、メッキ反応によつて負極表面で析出する金属の総量に比例する」という原理に従い、メッキの阻害をメッキ電流という観点から見ればものである。メッキ液に加える添加剤の濃度を高め、メッキ電圧・電流の関係を測定した結果を図17に示す。添加剤の濃度が低くなるに従い、同電圧印加時の電流（すなわちメッキ電流）が減少していることが判る。本実施形態では定電流（1A/dm²）でメッキ処理を行っているので、この場合には添加剤の濃度が低くなるに従つて、より大きな電圧が必要となる。

【0036】上記メッキ阻害剤は、アミン基が金属と配位結合することによつて金属表面に吸着する一方、窒素原子の隣の共役系が正電荷を帯び、負極金属表面に静電的に引き付けられるために、効率的に金属表面を被覆してメッキ反応を阻害することができる。この目的のためには、アミン基と共役系とが同時に負極金属表面に接近できるように三次元的な位置関係にあることが望ましい。

【0037】しかし、アミン基と共役系との間の結合に同様に自由度がある場合には上記の位置関係が保たれず、図18（a）に示すように、アミン基が金属表面に吸着したとしても共役系は金属表面に接近しないような位置関係となる場合も生じる。そこで、「アミン基が窒素および炭素により構成される5員環もしくは6員環の一部であり、この5員環もしくは6員環に共役系を

構成する原子の少なくとも一部を含む構造とする」ことにより、アミン基と共役系とが同時に負極金属表面に接近できる図18（b）に示すような位置関係が保証される。これは、アミン基と共役系との間の結合から回転自由度を奪い、アミン基と共役系とを同一平面上に近い位置関係に固定するのである。この構造では、窒素原子が配位結合によつて金属表面に吸着する際に同時に共役系も金属表面に接近することになる。

【0038】このような特徴を有するメッキ阻害剤の例として、図19に示すベンジック・レッド（Basic Red）12、図20に示すストレーン・オール（Strain-all）、図21、22に示すジアンニウム系染料などを挙げることもできる。ストレーン・オール（図20）およびジアンニウム系染料（図21、22）では酸イオンがB⁺もしくは1-となつているが、酸イオンがC⁻でなくともメッキ阻害剤の機能に特に影響はない。アミン基に結合する残り1個の炭素はアルキル基の炭素であり、このアルキル基による立体障害は、上記5員環もしくは6員環構造によつて軽減することができ、その理由を図23を用いて説明する。

【0039】アミン基と残り1個の炭素との結合を図23（a）に示す矢印方向から見ただけ図23（b）である。C-C結合の回転自由度により、この炭素に結合するアルキル基はR₁、R₂の位置にくる場合があるが、R₂の位置にアルキル基がきた場合には、ちょうど窒素と共役基との双方が金属表面に接近する際の立体障害となる。すなわち、位置（窒素に対し隣の位置）の炭素原子は立体障害によつては添加剤分子と金属表面との間の立体障害に接近し、炭素原子が配位結合を形成するまで金属表面に接近することができない可能性が生じる。もちろん、C-C結合の回転によつて位置の炭素原子が配位結合の障害とならない（R₁が最も立体障害を生まない位置であり、R₂がそれに次ぐ）構造をとることも可能であるため、この障害効果は絶対的なものではないが、置換構造を有する材料の間の比較の際には、メッキ阻害効果に大きな差を生む原因となる。この位置炭素原子の影響を排除する方法として、窒素原子に結合する残り1個の炭素を位置炭素のないアルキル基、すなわちメチル基CH₃-に限定することが有効である。前記のジアンニウム系染料において、エチル基をメチル基に置換した構造（図24、25）やベンジック・レッド12（例19）などがこれに該当する。

【0040】前記の「分子構造の一部に第三級アミンを有し、かつ4個以上の原子鎖からなり、正電荷を有する有機共役系もしくは正電荷を有する芳香環共役系を有し、前記第三級アミンの炭素の少なくとも1本の結合手が前記共役系と直接結合している構造」のうち、この共役系の長さを1nm以上とすることによってメッキ阻害剤の効果をより高くすることができ、

【0041】ここでいう共役系の長さとは、水素以外の

原子が形成する格納で見た長である。メッキにより形成される金属の結晶格子の大きさに比べて遙かに大きいことがメッキ析出分子の特徴である。図26に、Cuの(111)面とその表面に吸着されるメッキ析出分子との大小関係を示す。ここでは金属表面に存在する原子サイズの隙と吸着したメッキ析出分子の立体的な効果とに着目しており、析出分子の大きさとして、結晶格子上でCu原子3個分以上ある場合にその効果が顕著となる。図26から分かるように、これはほぼベンゼン環4個分、長さにして1nmに相当する。

[0042] 上記の条件が当てはまる具体的なメッキ析出剤の例としては、前記シアン化系類(図21、22)やストレーン・ホール(図20)などがある。この析出のメッキ析出剤が原子サイズで凹状になっている金属表面に吸着する場合を規定する。本発明の埋込み対象である幅250nm以下の配線溝30〜32もしくは幅250nm以下のスルーホールは、埋込み前に形成されるパリア膜33およびシールド膜34の膜厚を除くと、最大でも幅230nm(配線溝)もしくは幅230nm(スルーホール)である。これらの凹みに金属メッキ膜を埋め込む場合、まず配線溝/スルーホールの底の角部に上記メカニズムによって従来的に金属膜が形成され、角がラウンディングする。理想的には半径115nmの曲面が形成される。

[0043] 図27にこの曲面の原子サイズの模式図を示す。115nmではCuの結晶格子($a=0.361496\text{nm}$)にして32.0個分しかなく、たえ角がラウンディングしたとしても、曲面の中で原子レベルで平坦な領域はごく一部に限られてしまう。一方、直線状の側面は分子が吸着するためには、金属原子が密で、かつ原子レベルで平坦な金属面が必要である。しかし、上記のような微細な配線溝/スルーホールの底の角部では、必ず金属原子が粗な高角面やステップ状の構造が出現し、立体的な凹凸から析出分子が吸着できない領域が発生する。その一方、金属イオンは析出分子に比べてはるかに小さく、表面形状に関係なく金属表面の余面に到達することができず。そのため、微細な配線溝/スルーホールの底の角部の、析出剤によるメッキ析出効果が及ばない領域から優先的に金属メッキ膜が成長し、配線溝/スルーホールが埋込まれる。

[0044] メッキ析出剤は、金属表面に吸着して機能するために、メッキ膜53中の濃度が低くとも十分に機能し、例えば5p.m以上の濃度があれば十分な埋込み特性の向上効果が得られる。逆に、メッキ膜53の析出剤が高濃度になるとメッキ処理時の副反応によって分解する析出剤が多くなり、金属メッキ膜中に分解生成物が取り込まれるなどの副作用によって金属メッキ膜の膜質(平坦性、純度、比抵抗など)の劣化を招く。従って、最大でも1000p.m以下の濃度での使用が適当である。

[0045] 上記メッキ析出剤の効果をより高いものにする別の方法として、析出剤分子を「分子構造の一部に第三級アミンを有し、かつ4個以上の原子がなりなり、正電荷を有する直鎖共役系もしくは正電荷を有する芳香環共役系を有し、前記第三級アミン中の窒素の少なくとも1本の結合手が前記共役系と直接結合して」おり、かつ「前記正電荷が複数原子上に非局在化する構造」とすることも非常に有効である。これは、共役系が金属表面を被覆してメッキ反応を促進する能力を高める構造である。すなわち、メッキ処理中の負極金属表面では、共役系は自身が有する正電荷によって金属表面に引き付けられ、金属表面を被覆するが、正電荷が非局在化している場合には共役系内の複数原子が金属表面に引き付けられるために、より安定に金属表面を被覆することができる。

[0046] また、電荷が局在化した場合は結合の強さがウエハ表面の一点の表面状態に強く影響されるのに対し、電荷を非局在化してウエハ表面の複数の点で静電的結合を持たせた場合ではウエハ表面の影響が平均化されるので、ウエハ表面の状態に影響され難い安定な結合を形成することが可能となる。共役系内の窒素原子によって正電荷がもたらされる場合には、この構造に該当すると考えることができる。例えば前記のベンジック・フルー3、メチレン・フルー、ベンジック・レット12などを挙げることもできる。ここで、「正電荷が非局在化している」とは、単に共役系を構成する原子の中に正電荷を指びたものがある、というだけでは不十分であり、共鳴構造を有することが必要である。図28にベンジック・レット12の共鳴構造を示す。正電荷は2個の窒素原子上のみに存在しているように見えるが、実際には正電荷は中央の共役系を構成する炭素原子上に非局在している。このように、共鳴構造自体は電荷の存在位置を正確に示すものではないが、電荷が非局在化していることを示す間接的な証拠と考えることができる。

[0047] 図29は、酸化シリコン膜21の上部と配線溝30〜32およびスルーホール23〜26の内部とに埋め500nm程度のCu膜(第2金属膜)35を析出させた状態を示している。本実施形態によれば、配線溝30〜32およびスルーホール23〜26の内部に配線36〜38を形成する。

[0048] 次に、図30に示すように、配線溝30〜32およびスルーホール23〜26の外部のCu膜35、シールド膜34およびパリア膜33を化学機械研磨法によって除去することにより、配線溝30〜32およびスルーホール23〜26の内部に埋め込みCu配線36〜38を形成する。

[0049] 以上、本発明者によってなされた発明を発明の実施の形態に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を

逸脱しない範囲で種々変更可能であることはいうまでもない。

[0050] メッキ膜の組成は、前記実施形態に限定されるものではなく、上記メッキ析出剤を含有し、かつ比抵抗、平坦性などの膜質が実用に耐えるレベルのCu膜を形成できるメッキ液であれば、本発明において使用することに何ら問題はない。

[0051] 前記実施の形態では、配線溝およびスルーホールの内部に埋め込みCu配線を形成するデュアル・ダベンジプロセスに適用した場合について説明したが、配線溝の内部に埋め込みCu配線を形成するシングル・ダベンジプロセスに適用することもできる。

[0052] 前記実施の形態では、埋め込みCu配線を形成する場合について説明したが、電気メッキによる析出反応を利用してCu以外の金属材料(例えばNi、Zn、半田など)を微細なスルーホールなどに埋め込む場合などにも適用することができる。

[0053]

[発明の効果] 本願において開示される発明のうち、代表的なものによって得られる効果を前記に説明すれば以下のとおりである。

[0054] 本発明によれば、電気メッキによる析出反応を利用して微細な配線溝やスルーホールの内部にホイドを生じることなく金属膜を埋め込むことが可能となるので、LSIの微細化、高速化、高性能化を推進することができ。

[図面の簡明な説明]

[図1] 本発明の一実施の形態である半導体集積回路装置の製造方法を示す半導体基版の要部断面図である。

[図2] 本発明の一実施の形態である半導体集積回路装置の製造方法を示す半導体基版の要部断面図である。

[図3] 本発明の一実施の形態である半導体集積回路装置の製造方法を示す半導体基版の要部断面図である。

[図4] 本発明の一実施の形態である半導体集積回路装置の製造方法を示す半導体基版の要部断面図である。

[図5] 本発明の一実施の形態である半導体集積回路装置の製造方法を示す半導体基版の要部断面図である。

[図6] 本発明の一実施の形態である半導体集積回路装置の製造方法を示す半導体基版の要部断面図である。

[図7] 本発明の一実施の形態である半導体集積回路装置の製造方法を示す半導体基版の要部断面図である。

[図8] 本発明の一実施の形態である半導体集積回路装置の製造方法を示す半導体基版の要部断面図である。

[図9] 金属膜の形成に使用するメッキ液の製造方法である。

[図10] 本発明のメッキ析出剤の構造を説明する図である。

[図11] 本発明のメッキ析出剤の化学構造式の一例を示す図である。

[図12] 本発明のメッキ析出剤の化学構造式の一例を示す図である。

示す図である。

[図13] 本発明のメッキ析出剤の化学構造式の一例を示す図である。

[図14] 本発明のメッキ析出剤の化学構造式の一例を示す図である。

[図15] 本発明のメッキ析出剤の化学構造式の一例を示す図である。

[図16] 本発明のメッキ析出剤の化学構造式の一例を示す図である。

[図17] メッキ電圧-電流の関係を測定した結果を示すグラフである。

[図18] (a)、(b)は、アミン窒素と共役系との間の位置関係を説明する図である。

[図19] 本発明のメッキ析出剤の化学構造式の一例を示す図である。

[図20] 本発明のメッキ析出剤の化学構造式の一例を示す図である。

[図21] 本発明のメッキ析出剤の化学構造式の一例を示す図である。

[図22] 本発明のメッキ析出剤の化学構造式の一例を示す図である。

[図23] (a)、(b)は、アミン窒素に結合するアールキル基による立体的な効果を説明する図である。

[図24] 本発明のメッキ析出剤の化学構造式の一例を示す図である。

[図25] 本発明のメッキ析出剤の化学構造式の一例を示す図である。

[図26] 本発明のメッキ析出剤における共役系の長さとのメッキにより形成される金属の結晶格子の大きさとの関係を説明する図である。

[図27] 配線溝/スルーホールの底の角部の曲面を示す模式図である。

[図28] 本発明のメッキ析出剤の一種であるベンジック・レット12の共鳴構造を示す図である。

[図29] 本発明の一実施の形態である半導体集積回路装置の製造方法を示す半導体基版の要部断面図である。

[図30] 本発明の一実施の形態である半導体集積回路装置の製造方法を示す半導体基版の要部断面図である。

[発明の説明]

1 半導体基版(ウエハ)

2 素子分離溝

3 p型ウエル

4 n型ウエル

5 ゲート酸化膜

6 ゲート電極

7 n型半導体領域(V-ス、ドレイン)

8 p型半導体領域(V-ス、ドレイン)

9 酸化シリコン膜

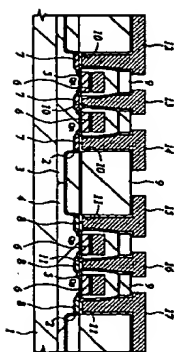
10、11 コンタクトホール

12〜17 配線

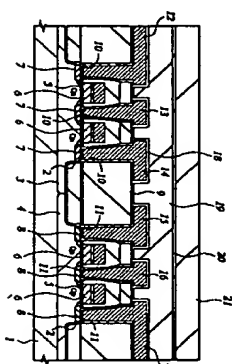
- 18 窒化シリコン膜
19 酸化シリコン膜
20 窒化シリコン膜
21 酸化シリコン膜
22 フォトリソスタム膜
23～26 スルーホール
27 反射防止膜
28 フォトリソスタム膜
30～32 配線溝
33 バリヤ膜
34 シード膜 (第1金属膜)
35 Cu膜 (第2金属膜)
36～38 埋め込みCu配線
50 マッキ装置

[図1]

図1



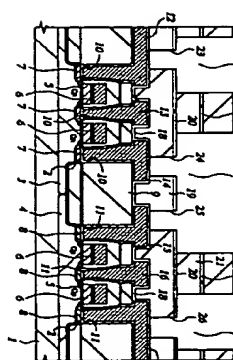
[図3]



[図4]

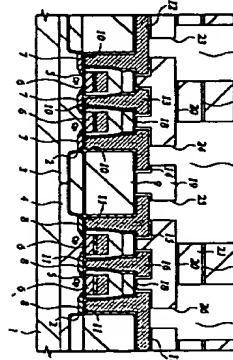
[図2]

図2



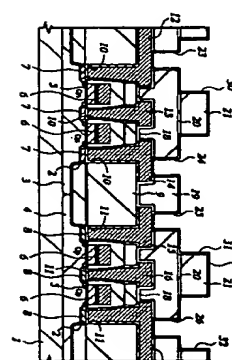
[図5]

図5



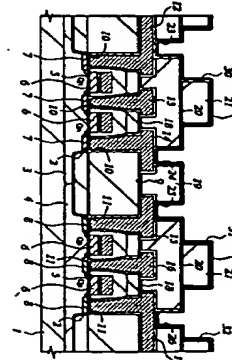
[図6]

図6



[図9]

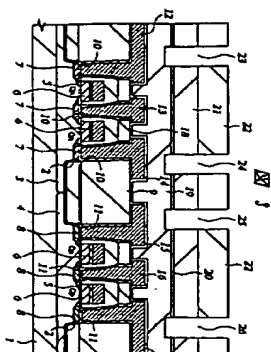
図7



[図13]

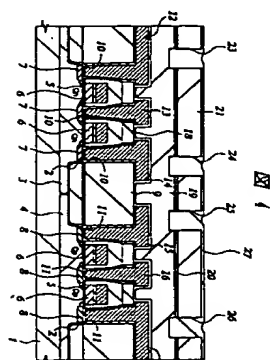
図8

[図14]



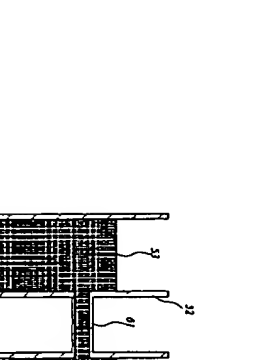
[図10]

図10



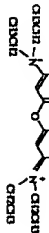
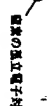
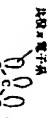
[図11]

図11



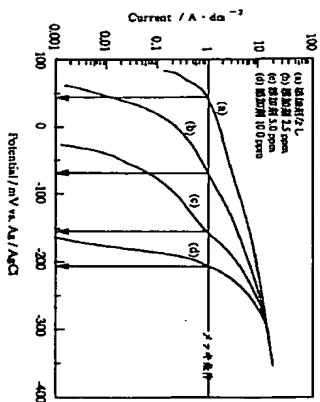
[図12]

図12



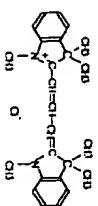
[図17]

図 17



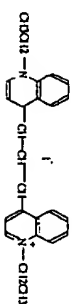
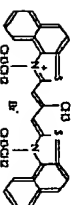
[図19]

図 19



[図20]

図 20

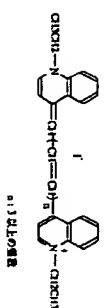


[図21]

図 21

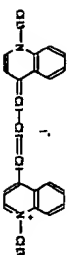
[図22]

図 22



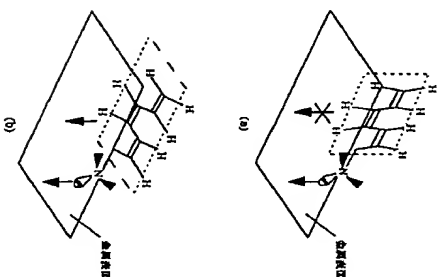
[図24]

図 24



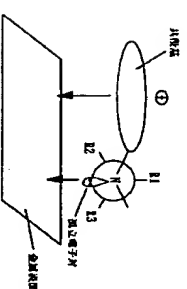
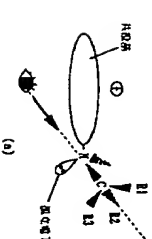
[図18]

図 18



[図23]

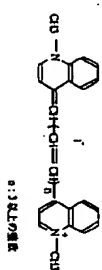
図 23



Bl, Bl, Bl: α位のClに結合する付随基

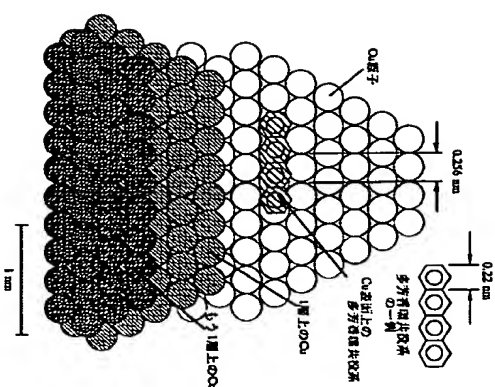
[図25]

図 25



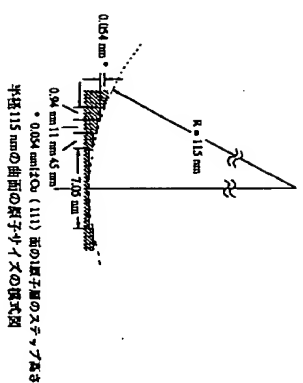
[図26]

図 26



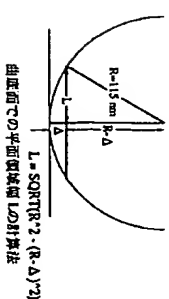
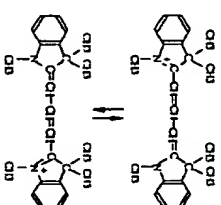
[図27]

図 27

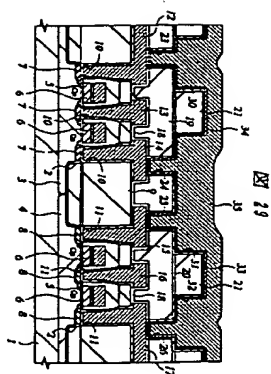


[図28]

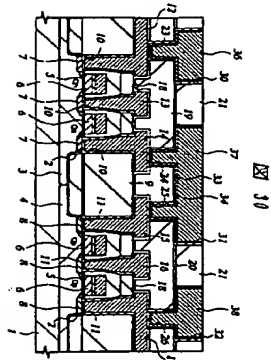
図 28



【図29】



【図30】



フロントページの続き

- (72) 発明者 板橋 武之
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
- (72) 発明者 堀越 登志雄
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
- (72) 発明者 小林 金也
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

Fターム(参考) 4M104 BB01 BB04 BB30 CC01 DD08

- DD16 DD17 DD37 DD52 FF18
FF22 GG10 GG14 HH13
SF033 HH04 HH11 HH19 HH21 HH33
HH34 JJ01 JJ11 JJ19 JJ21
JJ32 JJ33 KK19 KK33 MM02
MM08 MM12 MM13 NN06 NN07
NN40 PP06 PP15 PP27 PP33
QQ02 QQ08 QQ09 QQ11 QQ25
QQ37 QQ48 RR04 RR06 SS01
SS04 SS11 SS15 TT02 WW04
XX02
SF048 AA07 AC03 BA01 BB05 BB09
BB13 BF01 BF07 BF16 CA01
CA02